

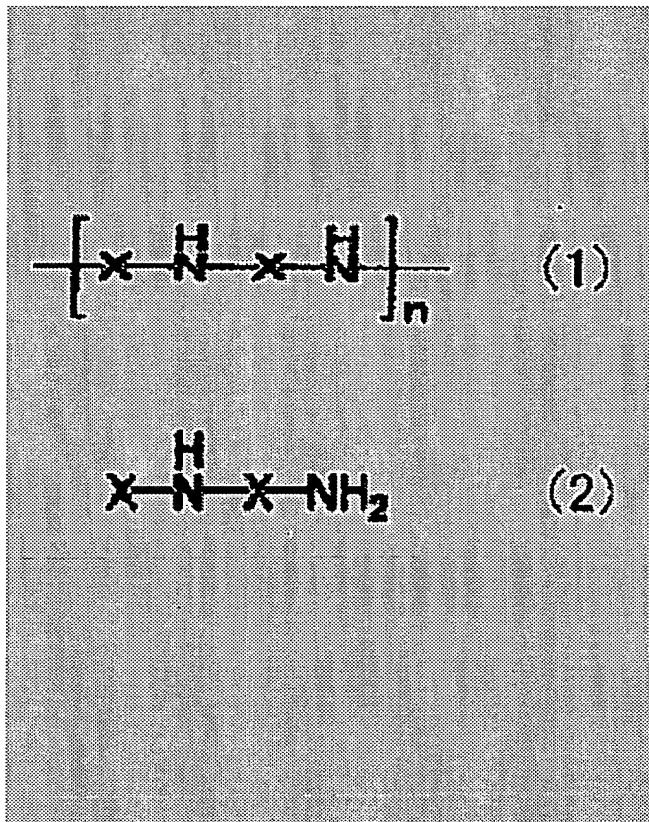
**AMINE-BASED POLYMER COMPLEX AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, ORGANIC EL ELEMENT AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ORGANIC DEVICE****Publication number:** JP2002161135**Publication date:** 2002-06-04**Inventor:** KOBAYASHI NORIHISA**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD**Classification:**

- International: C08G73/00; C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14; C08G73/00;  
C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14; (IPC1-7): C08G73/00; C09K11/06;  
H05B33/10; H05B33/14

- european:

**Application number:** JP20010197264 20010628**Priority number(s):** JP20010197264 20010628; JP20000280163 20000914[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002161135**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an amine-based polymer complex excellent in electrical and electronic functionality, photoelectric functionality, electrical conductivity, electrical stability, thermal stability, mechanical stability or the like, provide a method of producing the same, and also provide an organic EL element which can be designed as a molecular element, and provide a method of producing the same. **SOLUTION:** The amine-based polymer complex which is a complex of an amine-based derivative polymer represented by a general formula (1) and a phosphoric acid-based derivative polymer. The preferable features include that the amine-based polymer is polyaniline and that the phosphoric acid-based derivative polymer is DNA and that a photopolymerization initiator selected from a ruthenium complex, a rhodium complex and an osmium complex is doped. The method of producing the amine-based polymer complex which photopolymerizes an amine-based derivative represented by a general formula (2) in the presence of a phosphoric acid-based derivative polymer and the photopolymerization initiator. The organic EL element which is a molecular EL element and has at least one molecule of amine-based polymer complexes, an anode which is capable of injecting a hole into the molecule of amine-based polymer complex, and a cathode which is capable of injecting an electron into the same.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-161135  
(P2002-161135A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 8 G	73/00	C 0 8 G	73/00
C 0 9 K	11/06	C 0 9 K	11/06
	6 6 0		6 6 0
	6 8 0		6 8 0
H 0 5 B	33/10	H 0 5 B	33/10
	33/14		33/14
			B

(21)出願番号 特願2001-197284(P2001-197284)  
(22)出願日 平成13年6月28日(2001.6.28)  
(31)優先権主張番号 特願2000-280163(P2000-280163)  
(32)優先日 平成12年9月14日(2000.9.14)  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年1月26日  
社団法人高分子学会 高分子エレクトロニクス研究会主催の「2000-2 高分子エレクトロニクス研究会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小林 鉄久  
千葉県千葉市稻毛区長沼原町317-1-8  
-704

(74) 代理人 100107515  
弁理士 廣田 浩一 (外2名)

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB14 AB18 CA01  
CB01 DA01 DB03 EB00 FA01  
4J043 PA11 QB02 RA02 RA03 RA08  
SA05 UA121 XA38 ZA51  
ZB21 ZB24

(54) 【発明の名称】 アミン系高分子複合体及びその製造方法、有機EL素子及びその製造方法、並びに、光電変換有機デバイス

(57) 【要約】

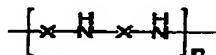
【課題】 電気・電子機能性、光電機能性、導電性、電気的安定性、熱的安定性、機械的安定性等に優れるアミン系高分子複合体及びその製造方法、分子素子として設計可能な有機EL素子及びその製造方法の提供。

【解決手段】 一般式(1)のアミン系誘導体ポリマーとリン酸系誘導体ポリマーとの複合体であるアミン系高分子複合体。アミン系誘導体ポリマーがポリアニリン、リン酸系誘導体ポリマーがDNAである態様、ルテニウム錯体、ロジウム錯体及びオスミウム錯体から選択される光重合開始剤がドープされた態様が好ましい。リン酸系誘導体ポリマーと光重合開始剤との存在下、一般式

(2) のアミン系誘導体を光重合させるアミン系高分子複合体の製造方法。分子 E L 素子であり、アミン系高分子複合体の少なくとも 1 分子と、それに正孔を注入可能な陽極及び電子を注入可能な陰極とを有する有機 E L 素子。

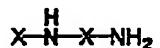
### 一般式(1)

〔化1〕



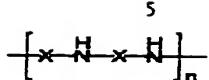
一般式(2)

【化2】









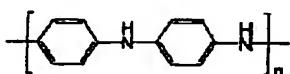
〔0010〕前記一般式(1)において、Xは、芳香族環又は複素環を表す。前記芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ハロゲン化ベンゼン、ナフタレンハロゲン化ナフタレン、アントラセン、トルエン、クメン、スチレン、キシレン、フェノール、ナフトール、などが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。これらの中でも、ベンゼン、ナフタレンが好ましく、ベンゼンがより好ましい。前記複素環としては、例えば、チオフェン、ピロール、オキサゾール、フラン、ビリジン、ビリミジン、ブリン、インドール、カルバゾール、フルオレン、などが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。これらの中でも、チオフェン、ピロールが好ましく、ピロールがより好ましい。前記一般式(1)における複数のXは、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよいが、アミノ基が等間隔に配置される点で、互いに同一であるのが好ましい。Xは、置換基を有していてもよく、該置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

〔0011〕前記一般式(1)において、nは、重合度を表す。nとしては、5～数十万程度が好ましく、溶解性が良好であり、製造容易性に優れる点で、10～100,000がより好ましい。

〔0012〕前記アミン系誘導体ポリマーの具体例としては、例えば、ポリアニリン、ポリアニシシン、ポリアミノフェノール、ポリメタニル酸、ポリナフチルアニリン、ポリメトキシアニリン、などが好適に挙げられ、これらの中でも、次式で表されるポリアニリンが特に好ましい。

〔0013〕

〔化6〕



#### 〔0014〕－リン酸系誘導体ポリマー－

前記リン酸系誘導体ポリマーとしては、リン酸基を複数含有するポリマーの中から目的に応じて適宜選択することができるが、リン酸基が等間隔で含有されているポリマーが好ましく、具体的には核酸が特に好ましい。前記核酸は、リン酸基(リン酸部)が負の電荷を有し、後述する、正の電荷を有するトリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体(Ru(bpy)<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>等の前記光重合開始剤との静電相互作用等の相互作用を起こし易く、また、アミノ基を取り込み易い性質を有する点で有利である。このため、前記リン酸系誘導体ポリマーとして前記核酸を用いると、前記Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>等の前記光重合開始剤と、前記アミン系誘導体ポリマーと相互作用し、該アミン系誘導体ポリマーが形成される際の

テンプレートとして機能し得る点で有利である。

〔0015〕前記核酸としては、例えば、DNA、RNAなどが挙げられ、これらの中でも、一本鎖のDNA、二本鎖のDNA、RNAが好ましく、二本鎖のDNAがより好ましい。なお、スーパーコイル化されたDNAの場合には、酵素で脱スーパーコイルして用いるのが好ましい。なお、前記核酸は、生物から適宜分離・精製したものであってもよいし、核酸シンセサイザー等を用いて適宜合成したものであってもよい。

〔0016〕前記リン酸系誘導体ポリマーとしては、前記核酸のみならず、リン酸基を複数含む合成ポリマー、好ましくはリン酸基を一定間隔で含む合成ポリマー、なども好ましい。

〔0017〕前記リン酸系誘導体ポリマーは、本発明において、アミン系誘導体モノマー乃至アミン系誘導体オリゴマーから前記アミン系誘導体ポリマーが形成される際のテンプレートとして機能し、該アミン系誘導体ポリマーが形成された際には、該アミン系誘導体ポリマーとそのまま相互作用により複合体を形成し得るものである。なお、該相互作用としては、前記リン酸系誘導体ポリマーにおけるリン酸基と、前記アミン系誘導体ポリマーにおけるアミノ基との相互作用、などが挙げられ、具体的には、配位結合、水素結合、ファン・デル・ワールス力、静電的結合などの化学結合、吸着作用などが挙げられる。本発明のアミン系高分子複合体においては、前記リン酸系誘導体ポリマーと前記アミン系誘導体ポリマーとが前記相互作用により複合体を形成しており、前記一般式(1)で表されるアミン系誘導体ポリマーは、該相互作用により電荷を有することがある(例えば、前記相互作用が静電的結合の場合には前記一般式(1)におけるアミノ基の窒素原子が正の電荷を有することがある)。

#### 〔0018〕－複合体－

前記アミン系高分子複合体は、前記アミン系誘導体ポリマーと、前記リン酸系誘導体ポリマーとの複合体であるが、マトリックス高分子として、DNA等の前記リン酸系誘導体ポリマーを有しているため、該リン酸系誘導体ポリマーの導電性により、全体として良好な電気・電子機能性、光電機能性、導電性、等を示す。前記アミン系高分子複合体の態様としては、特に制限はないが、錯体としての態様が好ましい。該錯体の具体例としては、前記アミン系誘導体ポリマーとしてのポリアニリンと、前記リン酸系誘導体ポリマーとしての核酸(DNA等)との錯体、などが挙げられる。

〔0019〕前記アミン系高分子複合体において、前記アミン系誘導体ポリマーにおけるアミノ基の数をAとし、リン酸系誘導体ポリマーにおけるリン酸基の数をPとした時、0.5A ≥ P ≥ 10A、であると、溶解性が良好で製造容易性に優れる点で好ましく、A:P=0.5:1, 0~1, 0:0.8であるのがより好ましい。

50 5:1, 0~1, 0:0.8であるのがより好ましい。

## 【0020】-光重合開始剤-

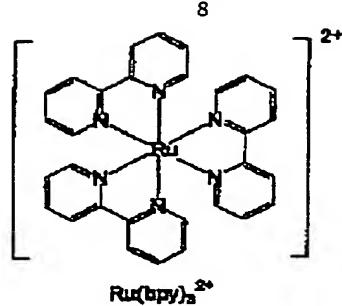
前記アミン系高分子複合体は、光重合開始剤がドープされていてもよい。この場合、該アミン系高分子複合体が良好な電気・電子機能性、光電機能性、導電性、等を示し、電気・電子機能性材料、光電機能性材料、導電性材料、等として広い分野で好適に使用することができる点で好ましい。前記光重合開始剤の前記アミン系高分子複合体におけるドープ量としては、例えば、該アミン系高分子複合体100質量部に対し、3～40質量部が好ましく、5～20質量部がより好ましい。前記前記光重合開始剤のドープ量が、3質量部未満であると、電気・電子機能性、光電機能性、導電性、等が十分でなく、用途が限られてしまうことがある、40質量部を超えて、電気・電子機能性、光電機能性、導電性、等が十分でなく、用途が限られてしまうことがある。

【0021】前記光重合開始剤としては、公知のものの中から適宜選択することができるが、前記リン酸系誘導体ポリマーと相互作用可能な化合物が好ましい。この場合、該光重合開始剤の触媒作用が良好である点で好ましい。なお、前記相互作用としては、例えば、静電相互作用などが挙げられる。

【0022】前記リン酸系誘導体ポリマーと相互作用可能な化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $TiO_2$ 、 $WO_3$ 等の無機酸化物、金属錯体、有機化合物、などが好適に挙げられる。前記金属錯体としては、例えば、遷移金属錯体及び亜鉛錯体から選択される少なくとも1種が好ましく、ルテニウム錯体、ロジウム錯体、オスミウム錯体及び亜鉛錯体から選択されるのがより好ましく、これらの中でも、ルテニウム錯体がより好ましく、下記式で表される、トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(I)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )が特に好ましい。該トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )の場合、その正電荷が、前記リン酸系誘導体ポリマーにおけるリン酸基と静電相互作用を示し、該 $Ru(bpy)_3^{2+}$ が電気的に安定に前記リン酸系誘導体ポリマー近傍に位置し、効率よく触媒活性を示し得る点で有利である。前記有機化合物としては、例えば、メチレンブルー、フェノチアシン、などの光酸化還元性を示す有機化合物が挙げられる。

【0023】

【化7】



【0024】前記トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )は、中心金属であるルテニウムから配位子への電子移動遷移(MLCT)に起因する第一吸収体の極大波長が450nm( $\epsilon = 1.38 \times 10^4$ )付近に存在する。この極大波長は太陽光の中で最も強度が高いスペクトルとほぼ一致するため、該トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(I)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )は、可視光により容易に励起され、強力な酸化・還元剤として作用する。

20 【0025】前記アミン系高分子複合体は、以下に述べる本発明のアミン系高分子複合体の製造方法により好適に製造することができる。前記アミン系高分子複合体は、水溶性であり、乾燥体として使用してもよいし、溶液状態で使用することができ、該溶液状態から沈殿、ろ過、乾燥、再溶解、再沈殿等しても変質せず安定である。前記アミン系高分子複合体は、電気的安定性、熱的安定性、機械的安定性等に優れ、各種分野において導電性高分子等として好適に使用することができる。

【0026】(アミン系高分子複合体の製造方法)本発明のアミン系高分子複合体の製造方法においては、前記リン酸系誘導体ポリマーと、前記光重合開始剤との存在下、アミン系誘導体を光重合させる。

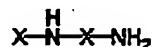
【0027】本発明のアミン系高分子複合体の製造方法においては、前記光重合開始剤が、前記リン酸系誘導体ポリマーとの相互作用で、該リン酸系誘導体ポリマーにおけるリン酸基(リン酸部)近傍に存在し、該光重合開始剤どうしが互いに衝突することが効果的に抑制され、該光重合開始剤が失活することが効果的に抑制される(該光重合開始剤の発光強度の低下が抑制される)。その結果、光重合効率が向上し、高効率で前記アミン系高分子複合体の光重合が行われ、該アミン系高分子複合体の製造効率が高い。

【0028】-アミン系誘導体-

前記アミン系誘導体は、下記一般式(2)で表される。

【0029】

【化8】

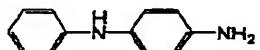


【0030】前記一般式(2)において、Xは、前記一般式(1)におけるXと同義であり、2つのXは、互い

に同一であってもよいし、異なっていてもよい。前記アミン系誘導体の具体例としては、次式で表されるN-フェニル-p-フェニレンジアミン(PPD)、アニシジン、アミノフェノール、メトキシアニリン、などが挙げられる。

【0031】

【化9】



【0032】前記リン酸系誘導体ポリマーと前記光重合剤とは、溶液中に共存させることができ、該溶液の溶媒としては、水道水、蒸留水、純水等の水、メタノール、エタノール等のアルコール、これらの混合溶媒などの水系媒体、などが挙げられる。これらの中でも、取扱いが容易な点で、水が好ましい。

【0033】前記リン酸系誘導体ポリマーの前記溶液中における含有量としては、例えば、 $1 \times 10^{-4} \sim 10$ 質量%が好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 1$ 質量%がより好ましい。前記リン酸系誘導体ポリマーの含有量が、 $1 \times 10^{-4}$ 質量%未満であると、前記光重合開始剤の失活を効果的に抑制することができないことがあり、10質量%を超えると、該溶液の溶質溶解能が低下し、製造効率が低下することがある。なお、図1に示すように、一般に、前記リン酸系誘導体ポリマーの含有量が増えると、前記重合開始剤の吸着量が増え、その失活が抑制される傾向が強くなる。

【0034】前記リン酸系誘導体ポリマーと前記光重合開始剤との量比としては、リン酸系誘導体ポリマー：光重合開始剤 = 100 : 1 ~ 10 : 1 程度が好ましい。前記数値範囲外であると、前記アミン系高分子複合体の製造効率に劣り、得られる前記アミン系高分子複合体が導電性に劣ることがある。

【0035】前記光重合開始剤の前記溶液中の添加量としては、 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ Mが好ましい。前記光重合開始剤の添加量が前記数値範囲外であると、前記アミン系高分子複合体の製造効率が低下することがある。

【0036】前記アミン系誘導体の前記溶液中への添加量としては、前記リン酸系誘導体ポリマーに対し、0.5 ~ 3当量が好ましい。前記アミン系誘導体の添加量が、前記数値範囲外であると、前記アミン系高分子複合体の製造効率に劣り、得られる前記アミン系高分子複合体が電気・電子機能性、光電機能性、導電性、等に劣ることがある。

【0037】前記光重合のメカニズムの一例として、前記リン酸系誘導体ポリマーが二本鎖のDNAであり、前記リン酸系誘導体ポリマーと相互作用可能な化合物が前記トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )であり、前記アミン系誘導体が前記N-フェニル-p-フェニレンジアミン(PPD)である場合について説明する。即ち、前記二本鎖のDN

Aと前記トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )とを含有する溶液に、前記N-フェニル-p-フェニレンジアミン(PPD)を添加した後、該溶液に光を照射すると、照射光により、まず前記トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )が励起され、強力な酸化剤となる。この強力な酸化剤として機能する前記トリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体( $Ru(bpy)_3^{2+}$ )が前記N-フェニル-p-フェニレンジアミン(PPD)の電子を引き抜き、該PPDの酸化体が生ずる。このPPDの酸化体に、ニュートラルな状態の前記PPDが順次、付加重合していく。その結果、ポリアニリンが光重合される。一方、励起された $Ru(bpy)_3^{2+}$ における電子は、前記溶液中の酸素のアクセプターに移動し、最終的に励起された $Ru(bpy)_3^{2+}$ は、電子的に光照射前の状態に戻る。前記 $Ru(bpy)_3^{2+}$ は、前記溶液中では光で活性化される光重合開始剤として機能する。

【0038】前記光重合を行う条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、pH 7以下で行う条件がより好ましく、pH 2 ~ 6で行う条件がより好ましく、pH 3 ~ 5で行う条件が特に好ましい。前記光重合をpH 7以下で行うと、前記光重合体がドープされ易く、共役長の長い直線状の前記アミン系高分子複合体を高効率で製造することができる点で好ましい。

【0039】前記光重合の結果、前記アミン系高分子複合体が生成されたか否かは、例えば、光重合の結果物の光吸収を公知の装置を用いて測定し、約800nm及び301100nmの吸収があることを確認することにより行うことができる。

【0040】本発明のアミン系高分子複合体の製造方法によると、本発明のアミン系高分子複合体を簡易にかつ高効率で製造することができる。

【0041】(有機EL素子)本発明の有機EL素子は、本発明のアミン系高分子複合体を用いたこと以外には特に制限はなく、公知の構成を採用することができるが、例えば、アミン系高分子複合体の少なくとも1分子と、該アミン系高分子複合体の少なくとも1分子に対して正孔を注入可能な陽極及び電子を注入可能な陰極とを有してなり、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

【0042】有機EL素子は、一般に、正孔を注入可能な正極及び電子を注入可能な陰極による一対の電極間に、前記正孔を輸送する正孔輸送層と、前記電子を輸送する電子輸送層と、該正孔と該電子とを再結合させる際に生ずる再結合エネルギーによって発光中心が励起されて発光を生ずる発光物質を含有する発光層とを含む有機化合物層を有してなる。ところが、本発明の有機EL素子においては、本発明のアミン系高分子複合体を前記有

機化合物層として用いるので、該有機化合物層の厚みとしては、従来の有機EL素子とは異なり薄膜化が可能であり、100nm以下とすることができ、10～60nmが好ましく、30～50nmがより好ましい。

【0043】本発明の有機EL素子においては、本発明のアミン系高分子複合体における前記アミン系誘導体ポリマーが前記正孔輸送層として機能（正孔輸送材料（分子）として機能）し、本発明のアミン系高分子複合体における前記リン酸系誘導体ポリマーが前記電子輸送層として機能（電子輸送材料（分子）として機能）し、本発明のアミン系高分子複合体における前記光重合開始剤が前記電子輸送材料（分子）乃至発光物質（発光分子）として機能する。このため、一対の電極と、本発明のアミン系高分子複合体の少なくとも1分子とがあれば、有機EL素子として機能するため、本発明の有機EL素子は分子素子としても設計可能である。

【0044】本発明の有機EL素子を分子素子として設計する場合、本発明のアミン系高分子複合体を1分子のみ用いて設計してもよいし、2分子以上を直列、並列又は任意に配列させて設計してもよい。

【0045】本発明の有機EL素子は、上述の通り分子素子としても設計可能であるが、通常の有機EL素子としても設計可能であり、この場合、本発明のアミン系高分子複合体が一対の電極間に前記有機化合物層として配置される。該有機化合物層は、マクロ的に見れば1つの有機化合物層として機能し認識されるが、ミクロ的に見れば個々に機能するアミン系高分子複合体の集合として認識される。

【0046】本発明の有機EL素子においては、前記発色物質（発色分子）として機能する前記光重合開始剤が本発明のアミン系高分子複合体中に略等間隔にドープされているのが、発色効率、発色ムラ等の点で好ましい。

【0047】本発明の有機EL素子においては、前記有機化合物層として本発明のアミン系高分子複合体を用いる以外に、公知の発光層、正孔注入層（正孔輸送層が機能を兼ねることがある場合には必須ではない）、正孔輸送層、電子注入層（電子輸送材料が機能を兼ねることがある場合には必須ではない）、電子輸送層、保護層などを更に有してもよく、また、これらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。前記各層は、それぞれ公知の材料を用いて形成することができる。

#### 【0048】-陽極-

前記陽極としては、本発明のアミン系高分子複合体における前記アミン系誘導体ポリマーに正孔を供給することができ、更に有機EL素子が、前記正孔注入層、前記正孔輸送層、前記発光層等を有する場合にはこれらの層に正孔を供給することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

【0049】前記陽極の材料としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金

腐、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、これらの中でも仕事閾数が4eV以上の材料が好ましい。

【0050】前記陽極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリビロール等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、高伝導性、透明性などの観点からはITOが特に好ましい。

【0051】前記陽極の厚みとしては、特に制限はなく、材料等により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmであり、50nm～1μmが好ましく、100nm～500nmがより好ましい。

【0052】前記陽極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス、透明樹脂、などによる基板上に形成される。前記基板として前記ガラスを用いる場合、該ガラスからの溶出イオンを少なくする観点からは、前記無アルカリガラス、シリカなどのバリアコートを施した前記ソーダライムガラスが好ましい。

【0053】前記基板の厚みとしては、機械的強度を保つのに充分な厚みであれば特に制限はないが、該基材としてガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上であり、0.7mm以上が好ましい。

【0054】前記陽極の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、その材料がITOである場合には、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）により該ITOの分散物を塗布する方法、などが挙げられる。

【0055】前記陽極は、洗浄、その他の処理を行うことにより、有機EL素子の駆動電圧を低下させたり、発光効率を高めることも可能である。前記その他の処理としては、例えば、前記陽極の素材がITOである場合には、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが好適に挙げられる。

#### 【0056】-陰極-

前記陰極としては、本発明のアミン系高分子複合体における前記リン酸系誘導体ポリマーに電子を供給することができ、更に有機EL素子が、前記電子注入層、前記電子輸送層、前記発光層等を有する場合にはこれらの層に電子を供給することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

【0057】前記陰極の材料としては、特に制限はなく、前記リン酸系誘導体ポリマー、前記電子輸送層、前記発光層などの該陰極と隣接する層乃至分子との密着性、イオン化ポテンシャル、安定性等に応じて適宜選択

することができ、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。

【0058】前記陰極の材料の具体例としては、アルカリ金属（例えばLi、Na、K、Csなど）又はそのフッ化物若しくは酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Caなど）又はそのフッ化物若しくは酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金又はそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、仕事関数が4eV以下の材料が好ましく、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属、などがより好ましい。

【0059】前記陰極の厚みとしては、該陰極の材料等に応じて適宜選択することができるが、通常、10nm～5μmであり、50nm～1μmが好ましく、100nm～1μmがより好ましい。

【0060】前記陰極の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法、などが挙げられる。前記陰極の材料として2種以上を併用する場合には、該2種以上の材料を同時に蒸着し、合金電極等を形成してもよいし、予め調製した合金を蒸着させて合金電極等を形成してもよい。

【0061】前記陽極及び前記陰極の抵抗値としては、低い方が好ましく、数百Ω/□以下であるのが好ましい。

#### 【0062】-発光層-

前記有機化合物層における前記発光層としては、電界印加時に前記陽極、前記正孔注入層、前記正孔輸送層等から正孔を注入することができ、前記陰極、前記電子注入層、前記電子輸送層等から電子を注入することができ、更に該正孔と該電子との再結合の場を提供し、該再結合の際に生ずる再結合エネルギーにより前記発光物質（発光分子）を発光させる機能を有すればよい。該発光層は、本発明のアミン系高分子複合ポリマーにおける前記光重合開始剤を発光物質（発光分子）として用いて形成することができるが、更に、公知の発光物質（発光材料）を併用して形成することができる。

【0063】前記公知の発光物質（発光材料）としては、例えば、励起一重項から発光するもの、励起三重項から発光するもののいずれでもよく、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ビラリジン、シクロベンタジエン、ビススチリルアントラ

セン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアシアゾロピリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール等の金属錯体、有機金属錯体、希土類錯体等の各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、などが挙げられる。

【0064】前記公知の発光物質（発光材料）は、本発明のアミン系高分子複合体中にドープさせて使用してもよいし、該アミン系高分子複合体中の前記光重合開始剤による発光層とは別に用いて発光層（以下「第二発光層」と称することがある）を形成してもよく、後者の場合、該第二発光層の厚みとしては、特に制限はないが、通常1nm～5μmであり、5nm～1μmが好ましく、10nm～500nmがより好ましい。

【0065】前記第二発光層の形成方法としては、特に制限はなく、例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピントロト法、キャスト法、ディップ法など）、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、などが挙げられ、これらの中でも、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などが好ましい。

#### 【0066】-正孔輸送層-

前記有機化合物層における前記正孔輸送層としては、電界印加時に前記陽極から正孔を注入する機能、該正孔を輸送する機能、前記陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。該正孔輸送層は、本発明のアミン系高分子複合ポリマーにおける前記アミン系誘導体ポリマーを正孔輸送材料（分子）として用いて形成することができるが、更に、公知の正孔輸送材料を併用して形成することができる。

【0067】前記公知の正孔輸送材料としては、例えば、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドロゾン、スチルベン、シラサン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー及びポリマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー及びポリマー、カーボン膜、などが挙げられる。

【0068】前記公知の正孔輸送材料としては、本発明のアミン系高分子複合体中にドープさせて使用してもよいし、該アミン系高分子複合体中の前記アミン系誘導体ポリマーによる正孔輸送層とは別に用いて正孔輸送層（以下「第二正孔輸送層」と称することがある）を形成してもよく、後者の場合、該第二正孔輸送層の厚みとしては、特に制限はないが、通常1nm～5μmであり、5nm～1μmが好ましく、10nm～500nmが好

ましい。

【0069】前記第二正孔輸送層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、コーティング法（スピンドルコート法、キャスト法、ディップコート法など）、などが挙げられる。前記コーティング法の場合、前記正孔輸送材料を樹脂成分と共に溶解乃至分散させた塗布液を塗布することができ、該樹脂成分としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエチレン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、などが挙げられる。

【0070】-電子輸送層-

前記有機化合物層における前記電子輸送層としては、電界印加時に前記陰極から電子を注入する機能、該電子を輸送する機能、前記陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。該電子輸送層は、本発明のアミン系高分子複合ポリマーにおける前記リン酸系誘導体ポリマー又は前記光重合開始剤を電子輸送材料（分子）として用いて形成することができるが、更に、公知の電子輸送材料を併用して形成することができる。

【0071】前記公知の電子輸送材料としては、例えば、トリアゾール、トリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオビランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルビラジン、ナフタレンペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等の各種金属錯体、などが挙げられる。

【0072】前記公知の電子輸送材料としては、本発明のアミン系高分子複合体中にドープさせて使用してもよいし、該アミン系高分子複合体中の前記リン酸系誘導体ポリマーによる電子輸送層とは別に用いて電子輸送層（以下「第二電子輸送層」と称することがある）を形成してもよく、後者の場合、該第二電子輸送層の厚みとしては、特に制限はないが、通常1nm～5μmであり、5nm～1μmが好ましく、10nm～500nmがより好ましい。

【0073】前記第二電子輸送層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、コーティング法（スピンドルコート法、キャスト法、ディップコート法など）、などが挙げられる。前記コーティング法の場合、前記電子輸送材料を樹脂成分

と共に溶解乃至分散させた塗布液を塗布することができ、該樹脂成分としては上述のものが挙げられる。

【0074】-保護層-

前記保護層としては、水分や酸素等の有機EL素子を劣化促進させる分子乃至物質が有機EL素子内に侵入することを抑止可能であればよく、例えば、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、SiN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の窒化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質などを用いて形成することができる。

【0075】前記保護層の形成方法としては、特に限定ではなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法、などが挙げられる。

【0076】本発明の有機EL素子の製造方法としては、特に制限ではなく、目的に応じて適宜選択した方法により製造することができるが、以下に述べる有機EL素子の製造方法により好適に製造することができる。

【0077】（有機EL素子の製造方法）本発明の有機EL素子の製造方法においては、本発明の高分子複合体を含む水溶液を一対の電極における一方の表面に塗布して有機化合物層を形成した後、該有機化合物層の表面に該一対の電極における他方を配置させる。

【0078】本発明の有機EL素子の製造方法においては、従来の有機EL素子の製造方法のような、有機溶媒を用いた塗布液を用いることなく、前記水溶液を用いて前記有機化合物層を形成するので、低コストで製造することができ、廃液処理の問題がなく、前記陽極及び前記陰極、前記基板等の材料選択の幅が広がる、等の点で極めて有利である。

【0079】前記水溶液における前記アミン系高分子複合体の濃度としては、特に制限ではなく、目的に応じて適宜選択することできるが、0.01～10質量%であるのが好ましい。

【0080】なお、前記塗布の方法としては、特に制限

17

はなく、スピンドルコート法、ディップ法、バーコート法、ニーダーコート法、カーテンコート法等の公知の方法が挙げられる。本発明においては、前記水溶液を前記一対の電極における一方の表面に塗布した後に、適宜乾燥等の処理を行うことができる。

【0081】(光電変換有機デバイス) 本発明の光電変換有機デバイスは、光エネルギーを電気エネルギーに変換する機能を有し、本発明のアミン系高分子複合体を用いたこと以外には特に制限はなく、用途、目的等に応じて適宜公知の構成を採用することができる。

【0082】前記光電変換有機デバイスの具体例としては、光電変換素子、光起電力カセル(光ボルタ型電池)、太陽電池などが挙げられる。

【0083】前記光電変換有機デバイスは、目的に応じて適宜選択した構成を有することができるが、例えば光起電力カセルの場合、一般に電子供与体、感光体及び電子受容体を少なくとも有してなる。ところが、本発明の光電変換有機デバイスにおいては、本発明のアミン系高分子複合体を前記電子供与体、前記感光体及び前記電子受容体として用いるので、これらの厚みとしては、従来の光電変換有機デバイスとは異なり薄膜化が可能であり、100nm以下とすることができ、10~60nmが好ましく、30~50nmがより好ましい。

【0084】本発明の光電変換有機デバイスにおいては、本発明のアミン系高分子複合体における前記アミン系導体ポリマーが前記電子供与体として機能し、本発明のアミン系高分子複合体における前記リン酸系導体ポリマーが電子受容体として機能し、本発明のアミン系高分子複合体における前記光重合開始剤が前記感光体乃至前記電子受容体として機能する。このため、一対の電極と、本発明のアミン系高分子複合体の少なくとも1分子とがあれば、光電変換有機デバイスとして機能するため、本発明の光電変換有機デバイスは分子素子としても設計可能である。

【0085】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0086】(実施例1) 前記リン酸系導体ポリマーとして、二本鎖のDNA(蛙の精子から分離精製したDNAのナトリウム塩、平均分子量Mw=1.3×10<sup>6</sup>、約2000塩基対)2.5gを純水100mlに溶解して濃度が3.4×10<sup>-3</sup>Mとなるようにした。一方、前記光重合開始剤として、トリス(2-ビペリジル)ルテニウム(II)錯体(Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>、分子量=748.74)0.056gを純水50mlに溶解して濃度が1.5×10<sup>-3</sup>Mとなる溶液(原液)を調製した。この原液を調製溶液全体量の1/25となるように添加して濃度が6.0×10<sup>-6</sup>Mとなるようにした。更に、前記アミン系導体として、

18

N-フェニル-p-フェニレンジアミン(PPD)0.0184gをメタノール1mlに溶解させて濃度が1.0×10<sup>-3</sup>Mとなるメタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を調製溶液全体量の1/100となるように添加して濃度が1.0×10<sup>-5</sup>Mとなるようにした。

【0087】前記Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を濃度6.0×10<sup>-5</sup>Mとなるように、前記PPDを濃度1.0×10<sup>-3</sup>Mとなるように、前記DNAを濃度1.0×10<sup>-3</sup>Mとなるようにし、pHを3.0に調製した塩酸水溶液に、Xeランプを用いて420~600nmにフィルタリングした可視光を15mWの出力で約24時間照射した。

【0088】前記光照射により光重合を行った後、溶液の吸収スペクトルを測定した。図2に示すように、ポリアニリン・DNA複合体(錯体)の強い吸収が800~1100nm付近に確認され、その製造が確認された。

【0089】なお、ここで、1Mの濃度となるようにNaClを添加したところ、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の発光強度が低下し(失活が観られ)、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>単独の溶液の場合とほぼ同等の発光強度を示した。これは、NaClの電離により生じたイオンによりイオン強度が増加したため、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>とDNA中のリン酸基(リン酸部)との相互作用が弱まったため、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>が溶液中に遊離し、互いに衝突して失活したためと推測される。

【0090】(比較例1) 実施例1において、DNAを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、DNAとの複合体ではなく単体のポリアニリンを光重合した。その結果、図3に示すように、600~800nm付近の短波長側の吸収しか認められず、電気物性に影響を及ぼす電子共役系が、DNAを用いた場合に比べて短かかった。

【0091】(実施例2) 実施例1で得たアミン系高分子複合体としてのポリアニリン・DNA複合体(錯体)を用い、以下のようにして有機EL素子を製造した。前記ポリアニリン・DNA複合体(錯体)の水溶液(ポリアニリン・DNA複合体濃度=4.2×10<sup>-3</sup>g/ml、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>濃度=3.2×10<sup>-4</sup>g/ml)を、ガラス基板上に被覆されたITO電極上に塗布し、80°Cで5分間乾燥させることにより、有機化合物層を形成した。この有機化合物層の厚みをデタクタ精密表面計測器(ピーコ社製)を用いて測定したところ、30~50nmであった。この有機化合物層におけるRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の存在状態を蛍光分光光度計(日立製、F-4500)用いて調べたところ、前記発光物質(発光分子)としてのRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>は、前記DNAにおけるリン酸基が存在する部位に存在し、略等間隔にかつ均一に存在していることが確認された。

【0092】前記有機化合物層の表面に、アルミニウム

を  $4.0 \times 10^{-6}$  Torr ( $3 \times 10^{-4}$  Pa) の減圧下で、面積が  $0.2 \times 0.2 \text{ cm}^2$  で厚みが  $100 \text{ nm}$  となるように蒸着してアルミニウム電極を形成した。

【0093】以上により得られた有機EL素子について、印加電圧と該有機EL素子に流れる電流との関係を示す電流-電圧曲線を得たところ、図4に示すような曲線となった。図4から明らかなように、印加電圧が7Vまでは電流値は電圧に比例し、7V以上では空間電荷制限電流 (SCLC) に従い、印加電圧が11Vの時に  $1600 \mu\text{A}$  の電流値が得られた。

【0094】また、この有機EL素子について、発光輝度を室温下で色彩輝度計 (トプコン社製、BM-7) を用いて測定した。その結果を図5に示した。図5から明らかなように、印加電圧が7Vまでは発光が観られず、7V以上で急激に輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) が向上し、印加電圧が11Vの時に  $1500 \text{ (cd/m}^2)$  の輝度を得た。なお、この輝度は、ポリアニリンを蒸着して得た一般的な有機EL素子よりも高い値である。

【0095】この有機EL素子における発光の応答速度は、1秒以内と短く、この発光のメカニズムは、電気化学的反応ではなく、エレクトロルミネッセンスによるものであった。

【0096】また、前記有機EL素子について、発色波長を瞬間マルチ測光システム (大塚電子社製、IMUC-7000システム) を用いて測定した。その結果を図6に示した。図6から明らかなように、 $600 \sim 650 \text{ nm}$  に発光強度のピークを有するオレンジ乃至赤色の発色が得られた。

【0097】

\* 【発明の効果】本発明によると、従来における前記問題を解決し、電気・電子機能性、光電機能性、導電性、電気的安定性、熱的安定性、機械的安定性等に優れ、各種分野において導電性高分子等として好適に使用可能なアミン系高分子複合体及び該アミン系高分子複合体を簡易にかつ高効率に製造し得る方法、該アミン系高分子複合体を用いることにより分子素子として設計可能な有機EL素子及びその効率的な製造方法、並びに、該アミン系高分子複合体を用いることにより分子素子として設計可能な光電変換有機デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、前記リン酸系誘導体ポリマーとしての二本鎖のDNAの量と、前記光重合体としてのトリス(2,2-ビビリジル)ルテニウム(II)錯体(Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>)の発光強度との関係を示すグラフである。

【図2】図2は、DNAを用いた場合における、波長と光吸収との関係を示すグラフである。

【図3】図3は、DNAを用いなかった場合における、波長と光吸収との関係を示すグラフである。

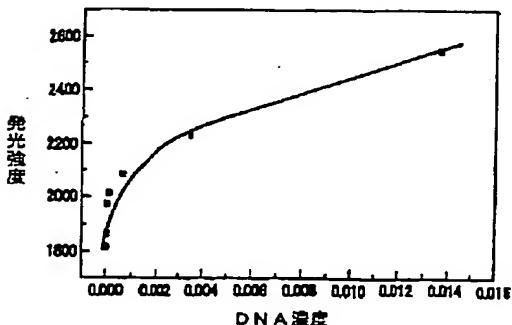
【図4】図4は、本発明の有機EL素子における、印加電圧と流れる電流との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の有機EL素子における、印加電圧とエレクトロルミネッセンスによる発光輝度との関係を示すグラフである。

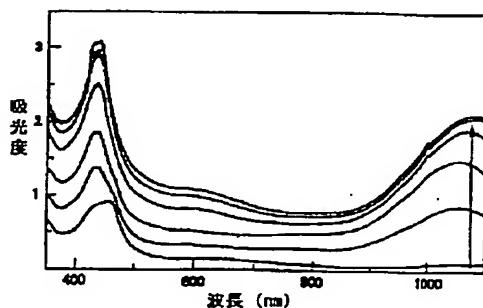
【図6】図6は、本発明の有機EL素子における、発色波長とエレクトロルミネッセンスによる発光強度との関係を示すグラフである。

\*

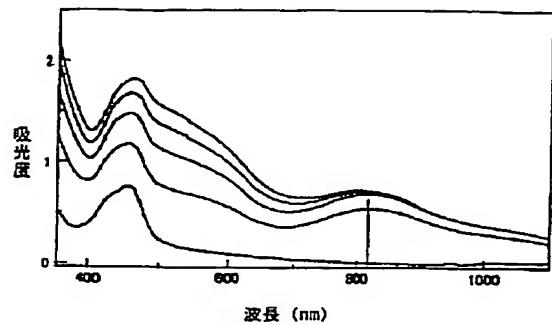
【図1】



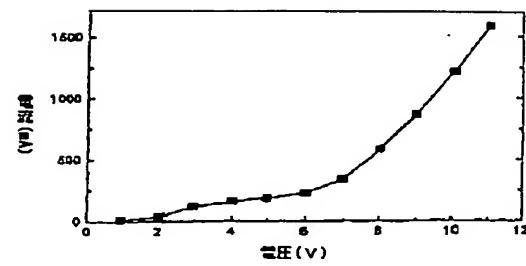
【図2】



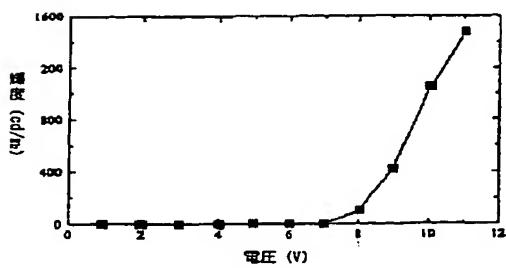
〔図3〕



〔図4〕



〔図5〕



〔図6〕

